

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-294109

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

H01M 4/52

H01M 10/30

(21)Application number : 10-044456

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1998

(72)Inventor : SATOGUCHI KOUSUKE

TOKUDA MITSUNORI

YANO MUTSUMI

FUJITANI SHIN

NISHIO KOJI

(30)Priority

Priority number : 09 54016 Priority date : 21.02.1997 Priority country : JP

## (54) NONSINTERED NICKEL POLE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonsintered Ni pole for an alkaline storage battery having an excellent charging characteristic particularly at a high temperature by adding powder or the like of metal Y having the specific particle size to active material powder of a complex particle where a covering layer composed of an Na containing Co compound is formed on a surface of a nickel hydroxide particle.

SOLUTION: Powder composed of a complex particle where a covering layer composed of a Co hydroxide layer is formed on a surface of a nickel hydroxide particle, is obtained. This powder and a sodium hydroxide aqueous solution are mixed together in the prescribed weight ratio, and after heat treatment is performed in the air, it is washed by water, and is dried. Therefore, active material powder composed of a complex particle where a covering layer composed of an Na containing Co compound is formed on the surface of the nickel hydroxide particle, is obtained. 100 pts.wt. of this active material powder having the average particle size of 10  $\mu\text{m}$ , 7.6 pts.wt. of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powder having the average particle size 1  $\mu\text{m}$  and 20 pts.wt. of a 1 wt.% methyl cellulose aqueous solution as a binding agent are kneaded together, and paste is prepared, and this paste is filled in pores of an Ni foaming body, and is dried, pressurizing molding is performed, and a nonsintered Ni pole is manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-294109

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/32

H 0 1 M 4/32

4/52

4/52

10/30

10/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4

F D

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-44456

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

(22) 出願日 平成10年(1998)2月9日

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(31) 優先権主張番号 特願平9-54016

(72) 発明者 里口 功祐

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(32) 優先日 平9(1997)2月21日

(72) 発明者 徳田 光紀

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(72) 発明者 矢野 睦

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

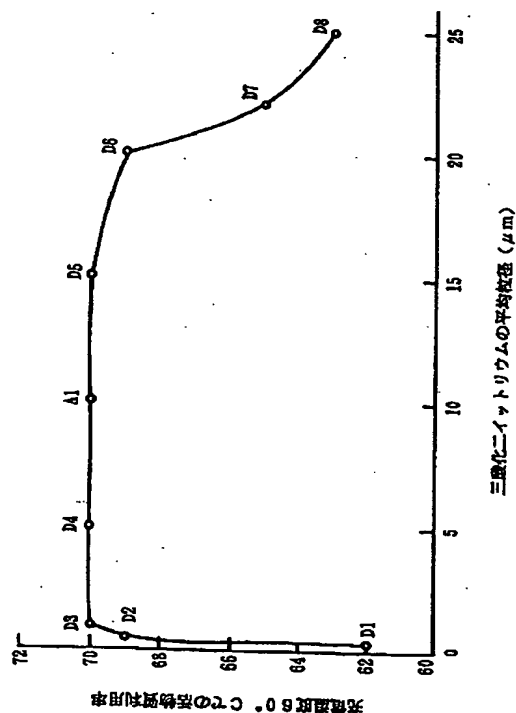
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極

(57) 【要約】

【解決手段】 水酸化ニッケル粒子の表面にナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層が形成された複合体粒子からなる活物質粉末に、平均粒径0.5~20 $\mu$ mの金属イットリウム粉末及び/又はイットリウム化合物粉末が添加されている。

【効果】 充電特性、特に高温での充電特性が良い。



液（硫酸コバルト水溶液など）に水酸化ニッケル粉末を添加し、攪拌しながらアルカリ水溶液を滴下してpHを11程度に調整した後、pHが低下した時点でアルカリ水溶液を適宜滴下してpHを常時11程度に維持しつつ所定時間攪拌して、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルトを析出させる方法が挙げられる。水酸化コバルト層は、水酸化ニッケル粉末と水酸化コバルト粉末とを不活性ガス中にて圧縮磨砕粉砕機を用いて乾式混合するメカニカルチャージ法によっても形成することができる。上記のメカニカルチャージ法において、水酸化コバルト粉末に代えて一酸化コバルト粉末及び金属コバルト粉末を用いれば、それぞれ一酸化コバルト層及び金属コバルト層を形成することができる。オキシ水酸化コバルト層は、例えば、水酸化ニッケル粒子の表面に水酸化コバルト層を形成した後、表面の水酸化コバルト層を40℃程度に加熱した過酸化水素水で酸化することにより形成することができる。

【0010】ナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層は、コバルト化合物層を粒子表面に形成した複合粒子からなる粉末に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、酸素存在下にて加熱処理することにより形成される。水酸化ナトリウム水溶液を添加するだけではコバルト化合物層にナトリウムを含有させることはできず、酸素存在下にて加熱処理することが必要である。このときの加熱処理温度は、50～200℃が好ましい。加熱処理温度が50℃未満の場合は、電導率の低い $\text{CoH}_2\text{O}_2$ が多く析出し、一方加熱処理温度が200℃を越えた場合は、電導率の低い四酸化三コバルト（ $\text{Co}_3\text{O}_4$ ）が多く析出する。加熱処理時間は、水酸化ナトリウム水溶液の量、濃度、加熱処理温度などによって異なる。一般的には、0.5～10時間である。

【0011】水酸化ニッケルに対する被覆層の好適な割合は、コバルトとして1～10重量%である。水酸化ニッケルに対するコバルト換算での被覆層の比率が1重量%未満の場合は、導電性が十分に改善されないために、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難となる。一方、同比率が10重量%を超えた場合は、活物質の充填密度が低下するために電極の比容量が低下する。また、ナトリウム含有コバルト化合物からなる被覆層の好適なナトリウム含有率は0.1～10重量%である。ナトリウム含有率がこの範囲を外れると被覆層の導電性が悪くなり、活物質利用率の高い非焼結式ニッケル極を得ることが困難となる。

【0012】被覆層を形成するナトリウム含有コバルト化合物の化学構造は、本発明者らにおいても現在のところ定かでないが、これが極めて高い電導率を有することから、コバルト化合物とナトリウムとの単なる混合物ではなく、コバルト化合物の結晶中にナトリウムが取り込まれた形の特殊な結晶構造を有する化合物ではないかと推察される。

【0013】本発明電極においては、上記の複合粒子からなる活物質粉末に、平均粒径0.5～20μmの金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末が添加されている。金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末の添加により、非焼結式ニッケル極の酸素過電圧が大きくなり、充電特性、特に高温での充電特性が向上する。イットリウム化合物の具体例としては、三酸化ニイットリウム、炭酸イットリウム及びフッ化イットリウムが挙げられる。金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末の平均粒径が0.5～20μmに規制されるのは、平均粒径が0.5μm未満の場合は二次凝集が起こるために、また平均粒径が20μmを超えた場合は活物質粒子の表面に均一に吸着されないために、いずれの場合も酸素過電圧を有効に増大させることができないからである。

【0014】活物質粉末100重量部に対する金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末の添加量は、イットリウムとして0.05～5重量部が好ましい。金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末の添加量が過少な場合は酸素過電圧を有効に増大させることができなくなり、一方同添加量が過多な場合は活物質粉末の充填密度が減少して電極の比容量が低下する。

【0015】上述の構成の本発明電極においては、電導率の高い被覆層が水酸化ニッケル粒子の表面に形成されて活物質粒子表面の導電性が高められており、また活物質粉末に所定の平均粒径の金属イットリウム粉末及び／又はイットリウム化合物粉末が添加されて電極の酸素過電圧が増大せしめられているので、充電時、特に高温での充電時に、充電電気が充電反応に有効に消費される。すなわち、本発明電極は、充電特性、特に高温での充電特性が良い。

【0016】本発明を適用して好適なアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極としては、導電性芯体に、活物質を含有するペーストを塗布し、乾燥してなるペースト式ニッケル極が挙げられる。このときの導電性芯体の具体例としては、ニッケル発泡体、フェルト状金属繊維多孔体及びパンチングメタルが挙げられる。その外、本発明は、チューブ状の金属導電体の中に活物質を充填するチューブ式ニッケル極、ポケット状の金属導電体の中に活物質を充填するポケット式ニッケル極、活物質を網目状の金属導電体とともに加圧成形したボタン型電池用ニッケル極などにも、適用して好適である。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0018】（予備実験）水酸化コバルト粉末と、25重量%水酸化ナトリウム水溶液とを、重量比1：10で

されたためである。また、ニッケル-カドミウム蓄電池Cの充電温度25°Cでの活物質利用率が、ニッケル-カドミウム蓄電池A1の充電温度25°Cでの活物質利用率に比べて低いのは、コバルト粉末及び水酸化コバルト粉末の添加による導電性付与効果が酸素過電圧を増大させるために添加した三酸化ニイットリウム粉末により阻害されたため、均一な導電性マトリクスが水酸化ニッケル粒子表面に形成されなかったためである。ニッケル-カドミウム蓄電池A1では、水酸化ニッケル粒子の表面に導電性の被覆層が形成された活物質粉末に三酸化ニイットリウム粉末が添加されているので、三酸化ニイットリウム粉末の添加により導電性が低下することはない。

【0030】〈添加する三酸化ニイットリウム粉末の平均粒径と活物質利用率の関係〉正極の作製において、平均粒径が0.3μm、0.5μm、1.0μm、5.0μm、10.0μm、15.0μm、20.0μm、22.0μm及び25.0μmの各三酸化ニイットリウム粉末を活物質粉末に添加したこと以外は実施例1と同様に、順にニッケル-カドミウム蓄電池D1〜D8を作製した。次いで、これらの各電池の充電温度60°Cでの活物質利用率を先と同様に求めて、結果を図1に示す。図1には、ニッケル-カドミウム蓄電池A1の結果も示してある。図1は、三酸化ニイットリウム粉末の平均粒径と充電温度60°Cでの活物質利用率の関係を、縦軸に活物質利用率を、横軸に平均粒径(μm)をとって、示したグラフである。グラフの縦軸の活物質利用率は、ニッケル-カドミウム蓄電池A1を25°Cで充放電したときの10サイクル目の活物質利用率を100とした相対指数である。

【0031】図1に示すように、平均粒径が0.5〜20.0μmの三酸化ニイットリウム粉末を活物質粉末に添加したニッケル-カドミウム蓄電池A1、D2〜D6は、平均粒径がこの範囲を外れる三酸化ニイットリウム粉末を活物質粉末に添加したニッケル-カドミウム蓄電池D1、D7、D8に比べて、充電温度60°Cでの活物質利用率が格段高い。この事実から、高温での充電特性に優れる非焼結式ニッケル極を得るためには、平均粒径が0.5〜20.0μmの三酸化ニイットリウム粉末を活物質粉末に添加する必要があることが分かる。

【0032】〈三酸化ニイットリウム粉末の添加量と活物質利用率及び放電容量の関係〉正極の作製において、活物質粉末100重量部に平均粒径1.0μmの三酸化ニイットリウム粉末をイットリウムとして0.03重量部、0.05重量部、0.5重量部、1.0重量部、3.0重量部、5.0重量部、6.0重量部及び8.0重量部それぞれ添加したこと以外は実施例1と同様に、順にニッケル-カドミウム蓄電池E1〜E7を作製した。次いで、これらの各電池の充電温度60°Cでの活物質利用率及び充電温度25°Cでの10サイクル目

の放電容量を先と同様に求めて、結果を、それぞれ図2及び図3に示す。図2は、活物質粉末に対する三酸化ニイットリウム粉末の添加量と充電温度60°Cでの活物質利用率の関係を、縦軸に活物質利用率を、横軸に添加量(重量部)をとって示したグラフである。図2には、ニッケル-カドミウム蓄電池A1の結果も示してある。図2のグラフの縦軸の活物質利用率は、ニッケル-カドミウム蓄電池A1の充電温度25°Cでの10サイクル目の活物質利用率を100とした相対指数である。また、図3は、三酸化ニイットリウム粉末の添加量と充電温度25°Cでの10サイクル目の放電容量の関係を、縦軸に放電容量を、横軸に添加量(重量部)をとって示したグラフである。図3には、ニッケル-カドミウム蓄電池A1の結果も示してある。図3のグラフの縦軸の放電容量は、ニッケル-カドミウム蓄電池A1の充電温度25°Cでの10サイクル目の放電容量を100とした相対指数である。

【0033】図2に示すように、活物質粉末に三酸化ニイットリウム粉末をイットリウム換算で0.05重量部以上添加したニッケル-カドミウム蓄電池A1、E2〜E7は、活物質粉末に三酸化ニイットリウム粉末をイットリウム換算で0.03重量部添加したニッケル-カドミウム蓄電池E1に比べて、充電温度60°Cでの活物質利用率が格段高い。この事実から、高温での充電特性に優れる非焼結式ニッケル極を得るためには、活物質粉末100重量部に対して三酸化ニイットリウム粉末をイットリウム換算で0.05重量部以上添加することが好ましいことが分かる。

【0034】しかし、図3より、活物質粉末に三酸化ニイットリウム粉末をイットリウム換算で5重量部より多く添加すると(ニッケル-カドミウム蓄電池E6、E7)、充電温度25°Cでの10サイクル目の放電容量が減少することが分かる。図2及び図3の結果を総合すると、活物質粉末100重量部に対する三酸化ニイットリウム粉末の添加量は、イットリウム換算で0.05〜5重量部が好ましいことが分かる。

【0035】上記の実施例では、活物質粉末に三酸化ニイットリウム粉末を添加したが、金属イットリウム、炭酸イットリウム粉末又はフッ化イットリウム粉末を添加した場合にも、三酸化ニイットリウム粉末を添加した場合と同様の結果が得られることを、別途確認した。

【0036】

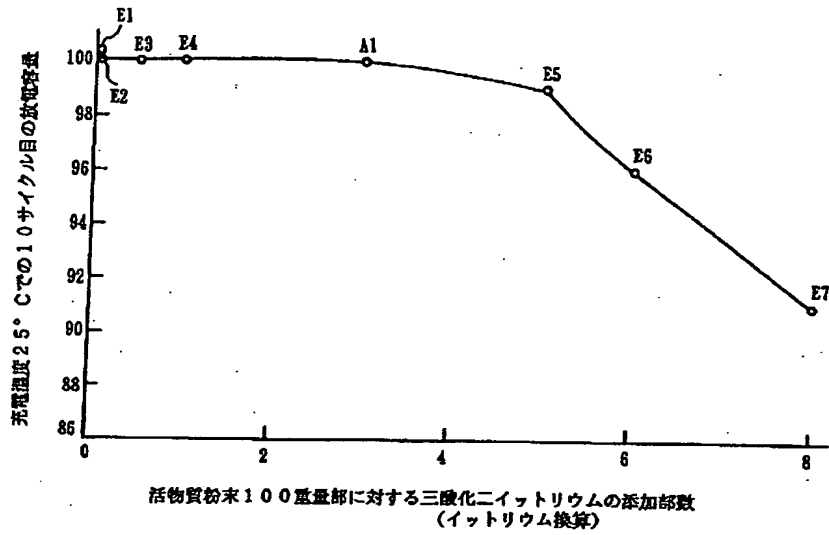
【発明の効果】本発明により、充電特性、特に高温での充電特性が良いアルカリ蓄電池用非焼結式ニッケル極が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】三酸化ニイットリウム粉末の平均粒径と充電温度60°Cでの活物質利用率の関係を示したグラフである。

【図2】活物質粉末に対する三酸化ニイットリウム粉末

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内